

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06151602 A**

(43) Date of publication of application: **31.05.94**

(51) Int. Cl

H01L 21/84

H01B 3/00

H01L 21/20

(21) Application number: **04319230**

(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**

(22) Date of filing: **05.11.92**

(72) Inventor: **NASHIMOTO KEIICHI**

(54) PRODUCTION OF ORIENTED FERROELECTRIC THIN FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method easily producing an oriented ferroelectric thin film forming an epitaxial MgO as a buffer layer on a single crystal semiconductor substrate and forming the epitaxial or oriented ferroelectric thin film on top of it at a low cost. It is effective in producing elements using nonvolatile memories, capacitors, or thin-film optical waveguide on a semiconductor.

CONSTITUTION: The epitaxial MgO buffer layer is formed on the single crystal semiconductor substrate based on the vapor phase epitaxy method. The epitaxial or oriented ferroelectric thin film is formed by applying an organic metal compound whereon and burning it. The ferroelectric thin film is formed by applying an organic metal compound selected from the metallic alkoxide and metallic salt on the substrate whereon the epitaxial MgO buffer layer is formed by spin coating dipping spraying screen printing, ink jet coating and then baking it.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151602

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/84		9171-4M		
H 01 B 3/00	F	9059-5G		
H 01 L 21/20		9171-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-319230

(22)出願日 平成4年(1992)11月5日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 梨本 恵一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】配向性強誘電体薄膜の作製方法

(57)【要約】

【目的】 単結晶半導体基板上にエピタキシャルMgOをバッファ層として形成し、その上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成した配向性強誘電体薄膜を、容易にかつ安価に製造する方法を提供する。また、不揮発性メモリーやキャパシター、または薄膜光導波路を用いた素子を半導体上に作製する場合に有用である。

【構成】 単結晶半導体基板上に気相成長法によりエピタキシャルMgOバッファ層を形成し、さらにその上有機金属化合物を塗布し、焼成することによってエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成する。前記強誘電体薄膜は、金属アルコキシド、金属塩より選ばれる有機金属化合物を用い、スピンドル法、ディップリング法、スプレー法、スクリーン印刷法、インクジェット法より選ばれる方法によりエピタキシャルMgOバッファ層が形成された基板上に塗布し、その後焼成することによって形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶半導体基板上に気相成長法によりエピタキシャルMgOバッファ層を形成し、さらにその上に有機金属化合物を塗布し、焼成することによってエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成することを特徴とする配向性強誘電体薄膜の作製方法。

【請求項2】 前記MgOバッファ層を、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネットロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション（レーザー・デポジション）、モレキュラー・ビーム・エピタキシー（MBE）、化学蒸着（CVD）、プラズマCVD、および有機金属化学蒸着（MOCVD）より選ばれる気相成長法により作製する請求項1記載の配向性強誘電体薄膜の作製方法。

【請求項3】 前記強誘電体薄膜を、金属アルコキシド、金属塩より選ばれる加水分解可能な有機金属化合物より形成する請求項1記載の配向性強誘電体薄膜の作製方法。

【請求項4】 前記強誘電体薄膜を、スピンドルコート法、ディッピング法、スプレー法、スクリーン印刷法、インクジェット法より選ばれる方法により加水分解可能な有機金属化合物を塗布し、その後焼成するによって形成する請求項1記載の配向性強誘電体薄膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、エピタキシャルMgOをバッファ層として用い、単結晶半導体基板上有機金属化合物を利用して、エピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成する方法に関し、具体的には、不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子などを半導体上に作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化物強誘電体薄膜は強誘電体のもつ強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学効果などの多くの性質により不揮発性メモリーを始めとして表面弹性波素子、赤外線焦電素子、音響光学素子、電気光学素子など多くの応用が期待されている。これらの応用のうち、薄膜光導波路構造での低光損失化と単結晶なみの分極特性や電気光学効果を得るために単結晶薄膜の作製が不可欠である。そのため、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O₃ (PLZT)、LiNbO₃、KNbO₃などのエピタキシャル強誘電体薄膜がRf-マグネットロン・スパッタリング、レーザー・アブレーション、有機金属化学蒸着（MOCVD）などの方法によって比較的高価な酸化物単結晶基板に形成することが種々試みられている。

【0003】 しかしながら、半導体素子との集積化のためには半導体基板上に強誘電体薄膜を作製することが必要である。半導体基板上における強誘電体薄膜のエピタ

キシャル成長は高成長温度、半導体と強誘電体との間の相互拡散、半導体の酸化などの為に難しい。さらに、GaAs基板上における強誘電体薄膜のエピタキシャル成長は次の理由により難しい。すなわち、GaAsは400°C以上では表面のAsが減少し、690°C以上ではAs₄雰囲気なしではAsとGaの一層ずつの昇華が始まることが知られている。また、GaAs基板上への強誘電体薄膜作製の報告は極めて数少なく、PLZTがGaAs成長した際には、PbのGaAsへの拡散が検出されている。

【0004】 これらの理由のため、低温で半導体基板上でエピタキシャル成長し、強誘電体薄膜のエピタキシャル成長を助け、かつ拡散バリアとしても働くキャッピング層をバッファ層として半導体基板上に形成することが必要である。さらに、強誘電体と半導体との間に絶縁体を形成したFET素子においては、このようなバッファ層が存在すれば、強誘電体の分極時の半導体からの電荷の注入を防ぐことができ、強誘電体の分極状態を維持することが容易となる。また、強誘電体の屈折率は一般にGaAsよりも小さいが、強誘電体よりも小さい屈折率をもつバッファ層が得られれば、半導体レーザー光を強誘電体薄膜光導波路中に閉じ込めることが可能になり、光変調素子を半導体レーザー上に作製することが可能になる。

【0005】 一方、その格子定数と熱安定性とにより強誘電体や高温超電導体の基板として良く用いられるMgOはSi上へエピタキシャル成長することが知られている（D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. TramontanaおよびT. H. Geballe; Appl. Phys. Lett. 58, 2294 (1991)）。

【0006】 これに対し、本発明者らは気相成長法によりMgOがGaAs (100) 上へエピタキシャル成長し、また、MgOをバッファ層として用いると強誘電体薄膜が半導体上でエピタキシャル成長できることを発見した。この際の結晶学的関係は、例えばBaTiO₃についてはBaTiO₃ (001) //MgO (100) //GaAs (100)、面内方位BaTiO₃ [010] //MgO [001] //GaAs [001] であり、正方晶系の強誘電体の分極方向が基板面に対して垂直な構造を作ることができた。これについて、本発明者等は先に提案し、その後、論文としても発表を行った（K. Nishimoto, D. K. ForkおよびT. H. Geballe; Appl. Phys. Lett. 60, 1199 (1992)）。

【0007】 上記したように、強誘電体薄膜のエピタキシャルまたは配向性薄膜は気相成長法によって作製されてきたが、これらの方法は強誘電体薄膜の組成制御の問題や表面性の問題、さらに設備コストなどの問題がある。これに対し、有機金属化合物を用いて強誘電体薄膜

を得るゾルゲル法は、精密な化学組成制御、分子レベルの均一性、プロセスの低温化、大面积化、低設備コストなどの面での利点があることが知られており、本発明者等は、論文 (K. Nashimoto および M. J. Cima; Mater. Lett. 10, 348 (1991)) に示したように、このゾルゲル法において、加水分解を行わない有機金属化合物を用いると、単結晶基板上に単結晶の強誘電体薄膜がエピタキシャル成長できることを発見した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来、単結晶半導体基板上にエピタキシャル MgO バッファ層を設け、さらにその上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を設けた配向性強誘電体薄膜を、容易かつ安価に製造する方法が求められていた。本発明は、このような要請に基づいてなされたものであって、その目的は、単結晶半導体基板上にエピタキシャル MgO をバッファ層として形成し、その上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成した配向性強誘電体薄膜を、容易にかつ安価に製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、不揮発性メモリーやキャパシター、または薄膜光導波路を用いた素子を半導体上に容易に作製する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の配向性強誘電体薄膜の製作方法は、単結晶半導体基板上に気相成長法によりエピタキシャル MgO バッファ層を形成し、さらにその上有機金属化合物を塗布し、焼成することによってエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を形成することを特徴とする。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、単結晶半導体基板としては、単体半導体である Si、Ge、ダイアモンド、III-V 系の化合物半導体である AlAs、AlSb、AlP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb、AlGaP、AlInP、AlGaAs、AlInAs、AlAsSb、GaInAs、GaInSb、GaAsSb、InAsSb、II-VI 系の化合物半導体である ZnS、ZnSe、ZnTe、CaSe、CdTe、HgSe、HgTe、CdS より選ばれるものが使用できる。

【0011】これら単結晶半導体基板上にエピタキシャル MgO バッファ層を形成するが、気相成長法により形成するのが好ましい。気相成長法としては、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、RF マグネットロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション (レーザー・デポジション)、モレキュラー・ビーム・エピタキシー (MBE)、化学蒸着 (CVD)、プラズマ CVD、および有機金属化学蒸着 (MOCVD) より選ばれるものが採用できる。これらの中で、電子ビーム蒸着法は、蒸

着操作が容易であるという利点があり、また、MBE 法は、基板が GaAs の場合に有利に適用でき、また、MOCVD 法の場合は、大面积化が容易に行えるという利点がある。

【0012】次いで、その上に、例えば KNbO₃、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr, Ti_{1-x})_{1-x}O₃ (PZT、PLT、PLZT)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ などに代表される ABO₃ 型強誘電体、およびこれらの置換誘導体より選ばれる

前記強誘電体薄膜を形成するが、具体的には、Li、K、Nb、Ta、Bi、Ba、Sr、Pb、La、Ti、Zr、Mg などの金属アルコキシド、金属塩より選ばれる有機金属化合物を用いて形成される。これらの中でも金属アルコキシドは、加水分解しやすく、また、焼成温度が低く、高密度の薄膜を得ることができるので好ましい。本発明に使用できる加水分解可能な有機金属化合物としては、例えば、次のものを例示することができる。Ti(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₃H₇)₄、Pb(CH₃COO)₂、La(O-i-C₃H₇)₄、LiOC₂H₅、Nb(OC₂H₅)₅、Bi(OCH₃)₃、KOC₂H₅、Ba(OC₂H₅)₂、Sr(OC₂H₅)₂、Ta(OC₂H₅)₅、Mg(OC₂H₅)₂。

【0013】これらの原料を所定の組成に配合してアルコール類、ジケトン類、ケトン酸類、アルキルエステル類、オキシ酸類、オキシケトン類などより選ばれた溶媒中に溶解した後、得られた溶液をエピタキシャル MgO バッファ層が形成された基板上に塗布する。その際、基板への塗布前の加水分解、または原料を塗布した基板の焼成中の加水分解、あるいはこれらの両方の処理による加水分解が行われる。この溶液の基板上への塗布は、スピンドルコート法、ディッピング法、スプレー法、スクリーン印刷法、インクジェット法より選ばれた方法が使用できる。塗布後、一定の温度範囲で焼成して、強誘電体薄膜をエピタキシャルまたは配向性成長させる。

【0014】

【実施例】

実施例 1

【実施例 1】GaAs 基板へのエピタキシャル MgO バッファ層の形成を、ターゲット表面を UV レーザー・パルスにより瞬間に加熱し蒸着を行うエキシマ・レーザー・デポジション法によって行った。レーザーは XeCl エキシマ・レーザー (波長 308 nm) を用い、パルス周期 4 Hz、パルス長 17 ns、エネルギー 130 mJ (ターゲット表面でのエネルギー密度 1.3 J/cm²) の条件とした。ターゲットと基板の距離は 50 mm である。ターゲットは MgO が波長 308 nm に吸収を持たないために金属 Mg を用いた。MgO は 10 eV 以上の高い結合エネルギーを持っているため、O₂ を成膜中に導入することによって Mg は容易に酸化された。基板はハロゲ

ン・ランプによって加熱した。GaAs基板はn型、(100) ± 0.2°、6×6 mmのウエハーを用いた。これらの基板は溶剤洗浄の後、H₂SO₄系の溶液にてエッティングを行った。さらにこの基板を脱イオン水とエタノールでリノスし、最後に窒素流下でエタノールによるスピンドル乾燥を行った。エッティング後に脱イオン水リノスで形成されたGaAs基板表面の单層酸化膜はパッセーション層として働き、また582°Cで解離するという報告がある。従って、スピンドル乾燥後に基板をただちにデポジション・チャンバーに導入し、一定温度、バックグラウンド圧力3×10⁻⁷ Torrにて加熱を行ってGaAs表面の不動体層の脱離(昇華)を図り、続いてMgOを200~600°C、1×10⁻⁶~1×10⁻³ Torr O₂の条件にて40~400オングストロームのMgOの成膜を行った。

【0015】X線回折によって解析すると成膜したMgOは広い範囲の条件にて(100)面单一配向のエピタキシャル膜となつたが、250~450°C、5×10⁻⁶~1×10⁻⁴ Torr O₂の条件にて良質な薄膜となつた。MgOとGaAsの面内結晶方位の関係を同定するために、X線回折ファイ・スキャンを行つた。立方晶において(100)面に対して45°の角度をもつてゐる(202)面についてのファイ・スキャンは、MgO(100)/GaAs(100)のMgOに対して90°の回転周期をもつシャープなピークを示し、この位置はGaAsのピーク位置に一致した。これらのことから、MgOとGaAsとの結晶学的関係は格子不整が25.5%となるにもかかわらず、MgOとGaAsの結晶方位の関係はMgO(100)//GaAs(100)、面内方位MgO[001]//GaAs[001]であることが分かつた。

【0016】MgOと半導体の界面を高分解能透過型電子顕微鏡にて観察すると、MgO-GaAs界面ではMgO:GaAs=4:3の格子整合による二次元超格子が形成されており、界面には二次層などの生成はなく急峻な界面であった。4:3の格子整合を考えると、MgO:GaAs=4:3では0.7%となり、大きな格子不整合を持つにもかかわらず膜内応力が緩和されてMgO[001]//GaAs[001]のエピタキシャル成長が実現されたと考えられる。

【0017】エピタキシャルMgOバッファー層をGaAs基板上に作製した後、直ちにPbTiO₃をMgO上に作製した。PbTiO₃の作製は、まず、Ti(O-i-C₃H₇)₄を2-メトキシエタノール:CH₃OCH₂CH₂OH(ROH)に溶解し、続いて100°Cにて真空乾燥したPb(CH₃COO)₂(Pb(OC₂H₅)₂)を、Pb:Ti=1.0:1.0のモル組成比にて溶解した。その後120°Cにて一定時間蒸留することにより、金属錯体PbTiO₂(OR)₂を形成するとともに、副生成物CH₃COOCH₂CH₂OCH

3 (AcOR)の除去を行つた。次に、この溶液に、Pb:H₂O:HNO₃=1:1:0.1となるようにH₂O:HNO₃のROH溶液を加え、50°Cにて数時間還流することにより金属アルコキシドを部分的に加水分解した。この後、溶液を減圧濃縮して最終的にPb濃度で0.6Mの安定な前駆体溶液を得た。以上の操作はすべてN₂雰囲気中にて行つた。この前駆体溶液をMgO(100)/GaAs(100)基板に、室温N₂雰囲気中にて2000 rpmでスピンドル乾燥を行つた。スピンドル乾燥された基板は、O₂雰囲気中で350°Cにて5分間加熱の後、600°Cにて30分間加熱して結晶化させた。これにより、膜厚1000オングストロームの薄膜が得られ、X線回折パターンを解析すると、PbTiO₃はa軸配向のペロブスカイト単一層であり、PbTiO₃とMgO/GaAsの結晶方位の関係はPbTiO₃(100)//MgO(100)//GaAs(100)であった。また、スピンドル乾燥と焼成をさらに二回繰り返すことにより膜厚3000オングストロームの薄膜も得られた。

10 【0018】PbTiO₃層の組成をX線マイクロ・アナライザーにて分析すると、Pb:Ti比は0.99:1.00と前記Pb:Ti比からの偏差は誤差範囲内であり、極めて組成制御が良好であった。これに対し、Pb:Ti比1.0:1.0のPbTiO₃ターゲットを用い、エキシマ・レーザー・デポジション法によってMgO(100)/GaAs(100)基板上に、PbTiO₃を600°Cにて形成した際には、PbTiO₃層の組成はPb:Ti=0.89:1.00と、組成制御が気相成長法としては良好なレーザー・デポジション法でも、組成のずれは大きかった。

【0019】実施例2

本発明の他の実施例として、PZT(Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃)/MgO/Si構造の作製を示す。SiへのエピタキシャルMgOバッファ層の形成は上記実施例1と同様にエキシマ・レーザー・デポジション法によつて行つた。単結晶Si基板は、n型またはp型、(100)面、6×6 mmのウエハーを用いた。これらの基板は溶剤洗浄の後、HF系溶液にてエッティングを行つた。さらにこの基板を脱イオン水とエタノールでリノスし、最後に窒素流下でエタノールによるスピンドル乾燥を行つた。スピンドル乾燥後に基板を直ちにデポジション・チャンバーに導入し、一定温度、バックグラウンド圧力3×10⁻⁷ Torr、500°C以上にて加熱を行つてSi表面のH不動体層の脱離を図り、続いてMgOを400~600°C、2×10⁻⁶~1×10⁻⁵ Torr O₂の条件にて約300オングストロームのMgOの成膜を行つた。

40 【0020】X線回折によって解析すると、Si基板上へ成膜したMgOは(100)面单一配向のエピタキシャル膜となり、MgOとSiの面内結晶方位の関係を同

定するために、X線回折ファイ・スキャンを行うと、MgOとSiとの結晶学的関係は格子不整が22.5%となるにもかかわらず、MgOとSiの結晶方位の関係は、MgO (100) // Si (100)、面内方位MgO [001] // Si [001]であることがわかった。

【0021】エピタキシャルMgOバッファー層をSi基板上に作製した後、直ちにPZTをMgO上に作製した。PZTの作製は、実施例1とほぼ同様にして、Pb : Zr : Ti = 1 : 0.52 : 0.48のモル組成比のPb (CH₃COO)₂、Zr (O-i-C₃H₇)₄およびTi (O-i-C₃H₇)₄よりなる混合物を用いてPZTの0.6Mの前駆体溶液を得、この前駆体溶液をMgO (100) / Si (100)基板に室温N₂雰囲気中にて2000rpmでスピンドルコートを行った。スピンドルコートされた基板は、先の実施例と同様にして焼成した。

【0022】これにより膜厚1000オングストロームの薄膜が得られ、X線回折パターンを解析するとPZTは主にc軸配向を示すエピタキシャル薄膜に近いペロブスカイト単一層薄膜であり、PZTとMgO/GaAsの結晶方位の関係は主にPZT (001) // MgO (100) // GaAs (100)、面内方位PZT [010] // MgO [001] // Si [001]であった。また、スピンドルコートと焼成をさらに四回繰り返すことにより膜厚約4000オングストロームの薄膜も得られた。また、Cr / 2000オングストローム - PZT / 300オングストローム - MgO / Siのキャパシタ構造においてPZTの分極特性を測定すると、この構造によるP-E特性はヒステリシス・ループを示し、PZTは構造解析によって推定したように分極軸が単結晶Si基板に垂直に配向した強誘電相であることが分かった。

【0023】同様にしてPb_{1-x}La_x(Zr, Ti_{1-y})_{1-x/4}O₃(PLZT)もエピタキシャルMgOバッファ層を用いることにより半導体基板へエピタキシャル成長させることができる。さらに、実施例ではエキ

シマ・レーザー・デポジション法を用いてMgOバッファ層を作製したが、成膜プロセスはこれに限定されるものではなく、RF-マグネットロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、モレキュラー・ビーム・エピタキシ(MBE)、イオン化クラスター・ビーム・エピタキシ、化学気相成長法(CVD)、有機金属化学気相成長法(MOCVD)、プラズマCVDなどの気相成長法が同様に本発明において有効である。

10 【0024】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を有するから、単結晶半導体基板上に強誘電体薄膜を容易にエピタキシャルまたは配向性成長させることができになる。すなわち、単結晶半導体基板上に気相成長法によりエピタキシャルMgOバッファ層を形成することにより、強誘電体薄膜のエピタキシャル成長を助け、かつエピタキシャルMgOバッファ層が拡散バリアとしても働くようになり、そして、ゾルゲル法によりエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を作製するから、従来用いられる単結晶酸化物基板よりも安価な単結晶半導体基板上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を作製することが可能になる。また、ゾルゲル法を使用するためには、強誘電体薄膜の精密な化学組成制御、分子レベルの均一性、プロセスの低温化、大面积化、低設備コストなどの面での有利である。さらに、強誘電体薄膜の配向が制御できるために大きな残留分極値や大きな電気光学定数などを得ることができ、強誘電体と半導体との間に絶縁体を形成したFET素子においては、強誘電体の分極時の半導体からの電荷の注入を防ぐことができ、強誘電体の分極状態を維持することができる。また、強誘電体の屈折率は一般に半導体よりも小さいが、強誘電体よりも小さい屈折率をもつバッファ層が得られればレーザー光を強誘電体薄膜光導波路中に閉じ込めることができになり、光集積回路の半導体集積回路上への作製や光変調素子の半導体レーザー上への作製が容易になる。